

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-203876
(P2000-203876A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 3 C	4/00	C 0 3 C	4 G 0 6 2
	3/064		4 J 0 0 2
	3/066		
	3/089		
	3/091		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-372725	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号
(22) 出願日	平成10年12月28日 (1998. 12. 28)	(72) 発明者	中田 数夫 三重県津市高茶屋小森4902番地 日本硝子 繊維株式会社内
		(74) 代理人	100069084 弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス及びそのガラスを含有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 銀含有抗菌性ガラスを樹脂に含有させたときに、樹脂の変色が少ない銀含有抗菌性ガラスを提供する。

【解決手段】 アルカリ金属酸化物を0～4.9重量%含む硼珪酸系銀含有抗菌性ガラスであり、好ましくは、重量%で表示して、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 0～4.9、 B_2O_3 10～60、 SiO_2 10～60、 Al_2O_3 0～20、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO}$ 0～20、 ZnO 0～30、 Ag_2O 0.05～5.0を含有する抗菌性ガラスである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属酸化物を0～4.9重量%含む珪酸系銀含有抗菌性ガラス。

【請求項2】 重量%で表示して、

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 0～4.9

B_2O_3 10～60

SiO_2 10～60

Al_2O_3 0～20

$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO}$ 0～20

ZnO 0～30

Ag_2O 0.05～5.0

を含有する請求項1に記載の抗菌性ガラス。

【請求項3】 微小体である請求項1または2に記載の抗菌性ガラス。

【請求項4】 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に請求項2に記載の前記抗菌性ガラスを含有させた抗菌性樹脂組成物。

【請求項5】 前記抗菌性ガラスの含有量は、0.05～10重量%である請求項4に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項6】 強化材として無機繊維を含有させた請求項4または5に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項7】 前記無機繊維はガラス繊維である請求項6に記載の抗菌性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、菌の増殖を抑制し、かつ菌を減少させる性質（以後、抗菌性という）を持つガラス、及びそのガラスを含有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】銀又は銀イオンは、接触した菌を破壊する性質が優れているため、ガラスに銀を保持させ、必要時に銀又は銀イオンを溶出させる技術が開発されている。

【0003】例えば、珪酸ガラスに銀を含有させた無機系抗菌剤が挙げられる。上記無機系抗菌剤は、通常はフレーク又は粉末の状態で製品、特に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂と混ぜ合わせて使用される。この抗菌性樹脂製品の表面に水が付着すると、無機系抗菌剤中の銀が水分中に徐々に溶けだし、当該樹脂製品の表面に銀又は銀イオンが存在するようになる。この結果、当該樹脂製品の表面は、付着した菌に対して抗菌性を示す。

【0004】しかし、上記抗菌性樹脂は成形時に於ける加熱、或いは熱水中での使用に於いて銀による変色が発生するという問題があった。

【0005】上記銀による製品の色変色を防止するために、銀を使用しない、すなわちアンモニア又はアミンをイオン交換により担持させた抗菌剤が開発されている（特開平1-24860号公報）。

【0006】また、特開平8-231800号公報には、抗菌性樹脂の成形時および成形後の経時的変色を防止するために、銀を含有しない抗菌性ガラスとして、重量%で表示して、

SiO_2 25～60、

B_2O_3 18～60、

Al_2O_3 0～20、

R_2O 8～30、

（RはLi、NaおよびKであり、 R_2O はそれら酸化物の合計）

$\text{R}'\text{O}$ 0～20

（R'はCa、Mg、Zn、およびBaであり、R' Oはそれら酸化物の合計）

$\text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO}$ 0または0.05未満、からなる組成を有する水溶性ガラス粉末およびこのガラス粉末を0.1～15重量%の比率で樹脂中に分散含有させた抗菌性樹脂組成物が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述のアンモニア又はアミンを担持させた抗菌剤および上述の銀を含有しない抗菌性ガラスは、抗菌性樹脂の変色を防止するものの、その抗菌性は前記銀含有の無機系抗菌剤に比べると十分とはいえない。

【0008】この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、銀イオンを含有させることにより良好な抗菌性を発揮するガラスを樹脂に含有させた場合に、外観変色の少ない樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来、珪酸系銀含有抗菌性ガラスの溶融を容易にするために添加されていた酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物の含有量を0～4.9重量%に減少させることにより、この抗菌性ガラスを配合した抗菌性樹脂の変色を防止することを見出した。すなわち、本発明は、アルカリ金属酸化物を0～4.9重量%含む珪酸系銀含有抗菌性ガラスである。

【0010】本発明の珪酸系銀含有抗菌性ガラスは、重量%で表示して、

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 0～4.9

B_2O_3 10～60

SiO_2 10～60

Al_2O_3 0～20

$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO}$ 0～20

ZnO 0～30

Ag_2O 0.05～5.0

を含有することが好ましい。

【0011】本発明において、 SiO_2 成分はガラスの骨格をなす必須成分であり、その含有量は10～60重量%であることが好ましく、さらに好ましくは25～50

5重量%である。10重量%未満では銀イオン、亜鉛イオン及びガラス成分の溶出量が多すぎて抗菌性ガラス用組成物としての寿命(または耐久性)が極度に短くなる。逆に60重量%を越えると粘性が増大してガラスの溶融が困難になるとともに、銀イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性が十分でない。

【0012】酸化ホウ素(B_2O_3)成分は必須成分であり、ガラス骨格を形成し、ガラスの溶出を促進するとともに、銀イオンと結合するホウ素イオンを与えて銀イオンの安定に寄与する。その含有量は10~60重量%であることが好ましく、さらに好ましくは20~50重量%である。10重量%未満では銀イオンの溶出量が少なすぎるため、抗菌性は弱く、かつガラス中に金属銀が析出しやすくなる。60重量%を越えるとガラスの溶出量が多すぎて寿命が極度に短くなるとともに、これ以上含有させても銀イオン安定化にはあまり効果がない。

【0013】酸化アルミニウム(Al_2O_3)成分は必須成分ではないが、ガラスの溶出を抑制するとともに、銀イオンと結合するアルミニウムイオンを与えて銀イオンの安定化に寄与するもので、その含有量は0~20重量%、好ましくは2~15重量%である。20重量%を越えるとガラスの溶出量が少なすぎて抗菌性は弱くなり、またガラスの粘性が増大して溶融し難くなる。

【0014】一般に、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属は、一次イオン化エンタルピー値が低く、それ自身がイオン化し易い傾向がある。銀含有ガラスの中において銀は銀イオンとして存在しているので、このガラスは当初は無色の状態にある。しかし、このガラスが例えば熱可塑性樹脂等に粉体の形で練り込まれる際に、200℃以上の高温にさらされることになり、熱可塑性樹脂中に微量に存在する水が、ガラスからの銀イオンおよびアルカリ金属イオンの溶出を促進し、溶出した銀イオンは、おそらくガラス表面で、還元されて銀原子となる。この銀イオンの還元はそこに共存するアルカリ金属イオンの存在により促進される。そして、還元された銀原子は更に凝集して銀コロイドとなり、この銀コロイドは可視光を吸収するので、樹脂に変色を生じさせることになる。他方、このガラスが熱硬化性樹脂に練り込まれる場合には、成形時の熱処理温度は低いため、樹脂成形時での変色は起こり難いが、樹脂製品として熱水中で使用される際に、樹脂製品中に取り込まれた熱水により、同様に銀イオンが還元・凝集して銀コロイドを生成して樹脂に変色が生じることになる。本発明におけるように、銀含有珪酸系抗菌性ガラスの中に、アルカリ金属イオンが含まれていないか、または含有量が少ないと、上述のアルカリ金属イオンによる銀イオンの還元の促進が妨げられ、その結果、樹脂の変色が防止される。従って Na_2O 、 K_2O および Li_2O (以下これらを R_2O という)の含有量は上記変色を防止するためにはゼロまたできるだけ少量であることが好ましいが、他方、ア

ルカリ金属酸化物はガラスの溶融と溶出を促進する成分である。アルカリ金属酸化物、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O の合計含有量は0~4.9重量%、好ましくは0~4.5重量%である。4.9重量%を越えると、これを含有させた抗菌性樹脂の成形時に於ける加熱、または熱水中での使用における銀による変色が発生しやすくなる。

【0015】酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、および酸化バリウム(BaO)(以下これらを $R'O$ という)は必須成分ではないが、 R_2O のガラスの溶融を補助するものであり、 MgO 、 CaO 、及び BaO の合計含有量は0~20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは5~15重量%である。含有量が20重量%を越えると、ガラスの溶出量が少なくなり抗菌性が弱められる。

【0016】酸化亜鉛(ZnO)成分は、必須成分ではないが、ガラス中で抗菌性、特に抗細菌性を示す亜鉛イオンになる成分であり、その含有量は0~30重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0~20重量%である。30重量%を越えて含有させるとガラスの溶出量が少なくなり抗菌性が弱められる。

【0017】酸化銀(Ag_2O)成分は、ガラス中で抗菌性を示す銀イオンになる必須成分で、その含有量は0.05~5.0重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~2.0重量%である。0.05重量%未満では銀イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性に乏しく、5.0重量%を越えて含有させると抗菌性の少ない銀コロイドや金属銀の析出が多くなるし、銀は高価であるため、5.0重量%を上限とする。

【0018】その他の成分として、 SO_3 、および Fe_2O_3 等を含有していても差し支えない。 SO_3 はガラス溶融時または再溶融時の昇温で高温になるまでのガラスを酸化状態に保持して銀コロイドあるいは金属銀の析出を防止する効果があり、その含有量好ましくは0~0.1重量%、さらに好ましくは0~0.03重量%である。 Fe_2O_3 はガラス原料中の不純物としてガラス中に含有されるが、多すぎると銀コロイドあるいは金属銀が析出しやすくなるので、その含有量は好ましくは0~0.2重量%、さらに好ましくは0~0.1重量%である。 SO_3 および Fe_2O_3 以外の成分も、ガラスを着色させたり失透させたりせず、ガラスの溶出性を著しく低下させない範囲で、含有しても差し支えない。

【0019】本発明の抗菌性ガラスは、微小体の形で利用されることが好ましい。微小体としては、粉体、フレーク、繊維等の形状を有するものであり、平均粒径が0.1~50 μm 、さらに好ましくは0.5~30 μm の粉体、平均厚みが0.3~20 μm で、平均長径が1000 μm 以下のフレーク、および平均直径が0.3~30 μm の繊維等が好ましく用いられる。抗菌性ガラスの微小体は、樹脂、石膏、セメント等の中に分散含有さ

せて利用される。特に抗菌性ガラスの微小体を、好ましくは0.05~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%、分散含有させた抗菌性樹脂組成物が最も有用である。

【0020】前記樹脂としては、天然樹脂、半合成樹脂、合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機繊維強化熱可塑性樹脂、無機繊維強化熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、これらは各種の成型品、フィルム、塗料等の形態で使用される。

【0021】具体的な樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂(AS樹脂)、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、飽和ポリエステル樹脂、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂(EVA樹脂)等の熱可塑性樹脂；不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂；天然ゴム；合成ゴムを挙げることができ、また、繊維強化材で強化したこれら樹脂、例えば繊維強化ポリエチレン、繊維強化ポリプロピレン、繊維強化塩化ビニル、繊維強化ABS樹脂、繊維強化AS樹脂、繊維強化ナイロン、繊維強化ポリエステル、繊維強化ポリ塩化ビニリデン、繊維強化ポリアミド、繊維強化ポリスチレン、繊維強化ポリアセタール、繊維強化ポリカーボネート、繊維強化アクリル樹脂、繊維強化ふっ素樹脂、繊維強化ポリウレタン、繊維強化フェノール樹脂、繊維強化ユリア樹脂、繊維強化メラミン樹脂、繊維強化不飽和ポリエステル樹脂、繊維強化ビニルエステル樹脂、繊維強化エポキシ樹脂、繊維強化ウレタン樹脂等を挙げることができる。

【0022】上記の強化用繊維としてはガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維などの無機繊維およびポリアミド繊維、アラミド繊維などの有機繊維が挙げられるが、その中でガラス繊維が好ましく用いられる。これらの繊維は樹脂に対して通常、1~50重量%配合させる。これらの繊維の一部を上述の珪酸系銀含有抗菌性ガラスの繊維で置換することもできる。また繊維以外に炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤を*

*樹脂組成物に添加しても良い。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。この発明の実施例と比較例で製造されたガラス粉末及びそれを含有する樹脂組成物について、以下の測定、判定方法及び判定基準によってその性能が判断される。

【0024】(1)樹脂組成物の抗菌性の性能判定

(a)使用する菌株の種類

大腸菌 : IFO3972

黄色ブドウ球菌 : IFO12732

(b)抗菌性の判定

銀等無機抗菌剤研究会制定

“抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補版)”

(c)判定基準

抗菌性の判定基準は、下記表1に記載する。

ここで表1のND及びlogDとは、“抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補版)”による結果において、ND：培養後の生菌数がゼロ、logD：培養後の生菌数を常用対数で示した値である。NDまたはlogD値により、「○」(抗菌性優秀)、「△」(抗菌性良好)、および「×」(抗菌性不良)を判定する。

【0025】(2)変色性の性能判定

(a)判定方法

抗菌ガラスを含有しない樹脂成形体と、実施例又は比較例で製造されたガラスを含有した樹脂成形体について、後述の変色試験前後の色差(ΔE)を測色色差計(日本電色工業株式会社製Z-1001DP型)で測定し、次式に従って変色性を算出した。

$$\Delta E1 = \Delta E * - \Delta EX$$

ここで、ΔE1：ガラス含有の樹脂成形体の変色、ΔE*：ガラス含有の樹脂成形体の色差、ΔEX：ガラスを含有しない樹脂成形体の色差である。

(b)判定基準

判定基準は、熱硬化性樹脂、PBT樹脂の樹脂種類別に表1に示す。ΔE1の値により、「○」(変色性優秀)、「△」(変色性良好)、および「×」(変色性不良)を判定する。

【0026】

【表1】

判定	○	△	×
抗菌性	ND	$0 < \log D \leq 2$	$2 < \log D$
変色性1(熱硬化性樹脂)	$\Delta E1 \leq 10$	$10 < \Delta E1 \leq 15$	$15 < \Delta E1$
変色性2(PBT樹脂)	$\Delta E1 \leq 5$	$5 < \Delta E1 \leq 10$	$10 < \Delta E1$

【0027】【実施例1~6、比較例1~4】ガラスの原料を電気炉にて1400~1500℃で2時間溶融した※50

※後、ボールミルにて粉碎し平均粒径10μmの珪酸系銀含有抗菌性ガラス粉末を得た。このガラスの組成は、

表2の様であった。なお、比較例4ではガラス粉末を使用しなかった。

【0028】(熱硬化性樹脂での評価)このガラス粉末を市販のビス系ビニルエステル樹脂(昭和高分子(株)製「リボキシ R-802」):水酸化アルミニウム:ガラス粉末=100:150:1の重量比になるように混合した。この混合物に、反応促進剤としてのナフテン酸コバルトと硬化剤としてのメチルエチルケトンパーオキサイドを加え、厚みが3mmになるように成形し、24時間静置後、90℃で3時間加熱硬化させて樹脂成形板を得た。この操作で得た樹脂成形品を5cm角に切断し、変色性については、90℃の高温水槽に100時間浸漬した後の変化で評価した。また、抗菌性については成形直後の成形板で評価した。

【0029】評価結果を表3に示した。アルカリ金属を0~4.9重量%含む実施例1~6は、アルカリ金属を6~10重量%含む比較例1~3に比して、優れた抗菌性を維持しつつ、変色が防止されていることがわかる。

【0030】[実施例7, 8, 比較例5~7]ガラスの原料を電気炉にて1400~1500℃で2時間溶融し*20

*た後、ボールミルにて粉碎し平均粒径10μmの珽珽酸系銀含有抗菌性ガラス粉末を得た。このガラスの組成は、表4の様であった。なお、比較例7ではガラス粉末を使用しなかった。

【0031】(熱可塑性樹脂での評価)上記のガラス粉末1重量部を市販のポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT樹脂)99重量部にシリンダー温度260℃の押し出し成形により練り込み、次いでシリンダー温度260℃の射出成形により60mm×60mm×3mmの樹脂成形板を作製した。この成形後の変色の程度をガラス粉末無添加品と比較した。また、抗菌性もこの樹脂成形板を用いて評価した。

【0032】評価結果を表5に示した。熱可塑性樹脂においても、アルカリ金属を0~4.9重量%含む実施例7, 8は、アルカリ金属を6~10重量%含む比較例5, 6に比して、優れた抗菌性を維持しつつ、変色が防止されていることがわかる。

【0033】

【表2】

成分	実施例番号						比較例番号		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Na ₂ O	0	2.0	4.0	2.0	0	0	6.0	8.0	8.0
K ₂ O	0	0	0	0	2.0	0	0	0	0
Li ₂ O	0	0	0	0	0	2.0	0	0	2.0
B ₂ O ₃	45.5	44.5	43.5	38.0	38.0	38.0	42.5	35.0	40.5
SiO ₂	40.0	39.0	38.0	38.5	38.5	38.5	37.0	35.5	35.0
Al ₂ O ₃	10.0	10.0	10.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	10.0
CaO	4.0	4.0	0	8.0	0	8.0	4.0	8.0	4.0
MgO	0	0	0	0	8.0	0	0	0	0
BaO	0	0	4.0	0	0	8.0	0	0	0
ZnO	0	0	0	8.0	8.0	0	0	8.0	0
Ag ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0034】

※ ※【表3】

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ビニルエステル(重量部)	100	同左	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Al(OH) ₃ (重量部)	150	同左	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
促進剤(重量部)	0.1	同左	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
硬化剤(重量部)	0.1	同左	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
抗菌ガラス量(重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
変色性(ΔE1)	○	○	○	○	○	○	×	×	△	○

*

Fターム(参考) 4G062 AA09 AA15 BB05 DA04 DA05
DA06 DB01 DB02 DB03 DB04
DC04 DC05 DC06 DD01 DE01
DE02 DE03 DE04 DF01 EA01
EA02 EA03 EA10 EB01 EB02
EB03 EC01 EC02 EC03 ED01
ED02 ED03 ED04 EE01 EE02
EE03 EE04 EF01 EG01 EG02
EG03 EG04 FA01 FA10 FB01
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
HH03 HH04 HH05 HH07 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
NN40 PP14
4J002 AA011 AA021 BF011 CF071
DL006 DL007 FA047 FD017
FD186